

Patent Abstracts of Japan

Search Report

PUBLICATION NUMBER : 10036944
PUBLICATION DATE : 10-02-98

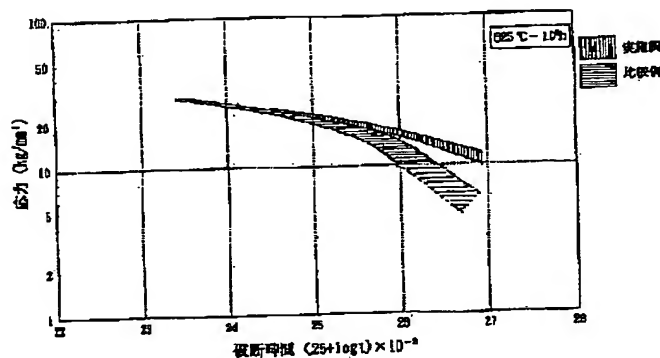
APPLICATION DATE : 19-07-96
APPLICATION NUMBER : 08191243

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : TSUCHIYAMA TOMOHIRO;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/54

TITLE : MARTENSITIC HEAT RESISTANT
STEEL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a martensitic heat resistant steel having excellent fracture strength at high temps. of >600°C and capable of maintaining the high temp. strength for a long time.

SOLUTION: This steel has a chemical compsn. composed of, by weight, 0.05 to 0.15% C, 0.01 to 0.10% Si, ≤0.50% Mn, 0.01 to 0.80% Ni, 9.0 to 11.0% Cr, 0.50 to 1.50% Mo, 0.50 to 2.00% W, 0.10 to 0.30% V, 0.01 to 0.10% Nb, 0.01 to 0.05% N, 2.00 to 5.00% Co, 0.001 to 0.01% B, and the balance Fe with inevitable impurities, and in which the relation of $1.5\% \leq \text{Mo}\% + \text{W}\% / 2 \leq 2.0\%$ is also satisfied. In this way, the formation of delta-ferrite is suppressed, and excellent creep fracture characteristics are imparted thereto.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (ISPT0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36944

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl.⁸C 2 2 C 38/00
38/54

識別記号

3 0 2

序内整理番号

F I

C 2 2 C 38/00
38/54

技術表示箇所

3 0 2 N

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-191243

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月19日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 馬越 龍太郎

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂製作所内

(72) 発明者 河合 久孝

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂製作所内

(74) 代理人 弁理士 安田 敏雄

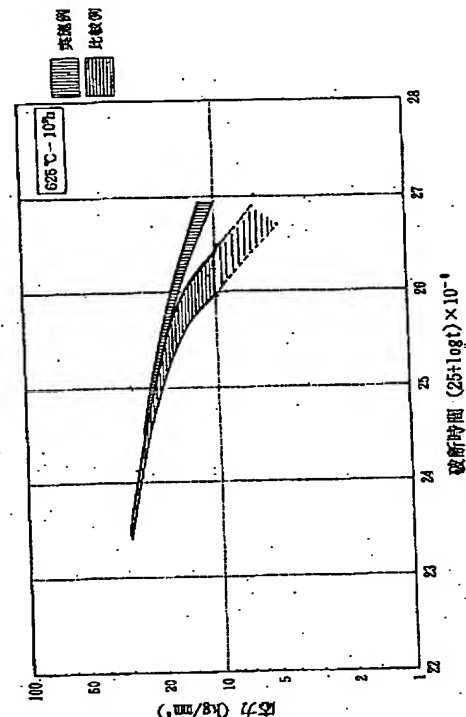
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルテンサイト系耐熱鋼

(57) 【要約】

【課題】 600℃を越える高温下で優れた破断強度を有すると共に、その高温強度を長時間維持し得るマルテンサイト系耐熱鋼を提供する。

【解決手段】 化学組成が重量%で、C : 0.05~0.15%、Si : 0.01~0.10%、Mn : 0.50%以下、Ni : 0.01~0.80%、Cr : 9.0~11.0%、Mo : 0.50~1.50%、W : 0.50~2.00%、V : 0.10~0.30%、Nb : 0.01~0.10%、N : 0.01~0.05%、Co : 2.00~5.00%、B : 0.001~0.01% および残部がFeと不可避的不純物とからなり、かつ、 $1.5\% \leq \text{Mo}\% + \text{W}\% / 2 \leq 2.0\%$ の関係を満たしている。これにより、デルタフェライトの生成が抑制され、優れたクリープ破断特性を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が重量%で、

C: 0.05~0.15%、 Si: 0.01~0.10%、
 Mn: 0.50%以下、 Ni: 0.01~0.80%、
 Cr: 9.0~11.0%、 Mo: 0.50~1.50%、
 W: 0.50~2.00%、 V: 0.10~0.30%、
 Nb: 0.01~0.10%、 N: 0.01~0.05%、
 Co: 2.00~5.00%、 B: 0.001~0.01%、
 および残部がFeと不可避的不純物とからなり、かつ、Mo
 およびWの含有量が、
 $1.5\% \leq \text{Mo}\% + \text{W}\% / 2 \leq 2.0\%$

の関係を満たすことを特徴とするマルテンサイト系耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば発電プラントの高温高压部材などに利用可能なマルテンサイト系耐熱鋼に関するものであり、さらに詳しくは、蒸気タービンロータ、ガスタービンディスク等に使用される高温クリープ特性の優れたマルテンサイト系耐熱鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、蒸気タービンやガスタービンなどの発電プラントに使用される高温高压材は、種々の腐食環境下に500℃程度の高温で長時間曝されると共に、高压下で遠心力などの大きな負荷が加わる。このため、高温高压材としては、高温下で長時間にわたりその材質の劣化が少なく、また、高負荷に耐え得る高温強度を備えることが要求されている。

【0003】従来、上記高温高压材としては、8~12重量%（以下、単に%と記述する）のCrおよびMo、V、Nbなどの添加元素を含有する高Cr鋼に、焼入焼戻しを施した高Crマルテンサイト系耐熱鋼が知られている。この種の耐熱鋼としては、例えば、12Cr-Mo-V-Nb-N-0.15Cの化学組成を有するJIS SUH 600が挙げられる。この耐熱鋼では、基体組織の固溶強化および各元素の炭化物による分散強化を図ることによって、高温強度や高温クリープ特性を向上させ、上記のような高温高压設備の構成部材として使用されている。

【0004】ところで、近年、発電プラントにおいては、熱効率向上の観点から蒸気温度の高温化および蒸気圧力の高圧化が行われ、現在の蒸気タービンロータの最高使用温度は600℃に達している。このため、600℃を越える高温でも優れたクリープ特性を有する高温高压材へのニーズが新たに生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の高Crマルテンサイト系耐熱鋼の化学組成では、組織中にデルタフェライトが析出し易く、このため、前記耐熱鋼が600℃程度の高温で長時間のクリープを受け

ると、金属組織の変化により、デルタフェライトに起因する耐衝撃性や高温クリープ特性の劣化が生じる。

【0006】したがって、このような従来の高Crマルテンサイト系耐熱鋼を用いて例えば蒸気タービンロータを形成し600℃を越える蒸気環境下で運転した場合、発電プラントの信頼性が損なわれるという問題を生じる。本発明は、上記のような問題点に鑑みなされたもので、600℃を越える高温においても優れた破断強度を有すると共に、その高温強度を長時間維持し得るマルテンサイト系耐熱鋼を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本発明者らは、マルテンサイト系耐熱鋼の高温クリープ特性に及ぼす要因を鋭意研究した結果、特定の組成を有する耐熱鋼中に含有されるMo量とW量との関係が高温クリープ破断特性に大きく影響していることを新たに知見し、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明の請求項1に記載したマルテンサイト系耐熱鋼は、化学組成が重量%で、

C: 0.05~0.15%、 Si: 0.01~0.10%、
 Mn: 0.50%以下、 Ni: 0.01~0.80%、
 Cr: 9.0~11.0%、 Mo: 0.50~1.50%、
 W: 0.50~2.00%、 V: 0.10~0.30%、
 Nb: 0.01~0.10%、 N: 0.01~0.05%、
 Co: 2.00~5.00%、 B: 0.001~0.01%、
 残部: Feおよび不可避的不純物、
 からなり、かつ、MoおよびWの含有量が $1.5\% \leq \text{Mo}\% + \text{W}\% / 2 \leq 2.0\%$ の関係を満たすことを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以上のような本発明のマルテンサイト系耐熱鋼は、例えば次に示す方法により製造することが可能である。始めに、真空カーボン脱酸法などの脱酸法を利用し、前記した組成に調整して鋼を溶解する。そして、脱酸された溶鋼から適宜の鑄造法により鋼塊を作製する。その後、この鋼塊が所定の形状になるよう熱間鍛造を行う。さらに、この鍛造材をオーステナイト化温度まで加熱した後に油冷するなどの条件で焼入れを行い、ほぼ均一なマルテンサイト組織にする。これに続いて、ダブルテンパー処理など焼戻しを行う。

【0010】ところで、従来のマルテンサイト系耐熱鋼では、その化学組成に起因してデルタフェライトが生成され易く、鋼を鍛造するときに、熱間加工性を著しく低下させるデルタフェライトが生成される。このデルタフェライトを抑制するために、上記のように化学組成を設定し、さらにMo量とW量との関係を特定することにより、高温下におけるクリープ破断強度やクリープ破断時間などの高温クリープ破断特性が向上する。

【0011】次に上記のように化学組成を設定した理由について説明する。

C : 0.05~0.15%

Cは、Cr、Nb、V等と結合して高硬度な炭化物を形成すると共に、高温強度に大きな影響を与える元素である。しかし、C含有量が0.05%未満では、十分な炭化物および均一なマルテンサイト組織を得ることが困難である。すなわち、組織にはマルテンサイトやデルタフェライトなどが混在して、高温強度や高温疲労強度が著しく低下する。一方、0.15%を越える含有量では、550~630℃付近において長時間使用すると炭化物の凝集粗大化が著しくなり、長時間クリープ破断強度が著しく低下する。

Si : 0.01~0.10%

Siは、脱酸剤として使用すると共に、大型鋳塊でも偏析を少なくし、かつ、長時間使用後における靱性を確保するものである。しかし、現在の製鋼法では、Si含有量を0.01%未満に抑えることは困難であるため、含有量の下限は0.01%とする。一方、0.10%を越える含有量では、偏析が激しくなり、更に長時間使用後の靱性が低下する。

Mn : 0.50%以下

Mnは、Siと同様に脱酸剤として使用し、溶解時の脱酸作用を有する元素であり、0.50%以下においては、これらの効果を十分に達成する。一方、Mnは脆化感受性を高める元素であるため、0.50%を越える含有量では、長時間使用中に脆化し易くなる。

Ni : 0.01~0.80%

Niは、焼入性および常温における靱性を向上し得る元素である。しかし、Ni含有量が0.01%未満では、このような効果が少ない。一方、0.80%を越える含有量では、クリープ破断強度が著しく低下する。

Cr : 9.0~11.0%

Crは、耐酸化性および耐食性を向上させる元素である。しかし、Cr含有量が9.0%未満では、十分な耐酸化性および長時間クリープ破断強度が得られない。一方、11.0%を越える含有量では、デルタフェライトが析出し、常温靱性や高温疲労特性が低下する。

Mo : 0.50~1.50%

Moは、固溶体強化および析出強化の両作用によりクリープ破断強度を著しく向上させる元素である。しかし、Mo含有量が0.50%未満では、これらの効果が小さくなる。一方、含有量が1.50%を越えると、デルタフェライトを生成して、クリープ破断強度を劣化させる恐れがある。

W : 0.50~2.00%

Wは、高温特性を著しく向上させる元素である。しかし、W含有量が0.50%未満では、クリープ破断強度を向上させる効果があまり大きくない。一方、含有量が2.00%を越えると、高温特性に害を及ぼすデルタフェライトが析出する恐れがある。

V : 0.10~0.30%

Vは、 V_4C_3 として炭化物を形成しマトリクスを強化すると共に、焼戻し処理の際に析出する $M_{23}C_6$ 系炭化物 (M

としては、例えばFe、Cr、Moが挙げられる)を微細にし、長時間クリープ破断強度を著しく高める元素である。しかし、V含有量が0.10%未満では、形成される炭化物 (V_4C_3) の効果が充分ではなく、クリープ破断強度が低くなる。一方、0.30%を越える含有量では、長時間使用中に炭化物が凝集粗大化してクリープ破断強度が低下する。

Nb : 0.01~0.10%

Nbは、Vと同様に炭化物 (NbC) を形成し、マトリクスを強化すると共に、焼戻し処理の際に $M_{23}C_6$ 系炭化物 (Mとしては、例えばFe、Cr、Moが挙げられる)を微細にし、長時間クリープ破断強度を著しく高める元素である。しかし、Nb含有量が0.01%未満では、これらの効果が少なくなり、十分なクリープ破断強度が得られない。一方、0.10%を越える含有量では、1100℃の焼入温度でも NbCがマトリクスへの固溶が充分ではなく、かつ、析出した NbCがクリープ中に凝集粗大化して長時間のクリープ破断強度が低下する。

N : 0.01~0.05%

Nは、クリープ破断強度の向上およびデルタフェライトの生成を抑制する効果を示す元素である。しかし、N含有量が0.01%未満では、これらの効果は十分に現れない。一方、0.05%を越えて含有されると、靱性が低下する。

Co : 2.00~5.00%

Coは、マトリクスへ固溶する炭化物の量を増大させると共に、Co自身が固溶強化作用を示す極めて高温特性の改善に効果のある元素である。しかし、Co含有量が2.00%未満では、デルタフェライトが生成して鍛造性に悪影響を及ぼす。一方、5.00%を越えて含有すると、常温靱性およびクリープ破断強度に悪影響を与える。

B : 0.001~0.01%

Bは、クリープ破断強度を高める元素である。しかし、B含有量が0.001%未満では、これらの効果があまり大きくない。一方、0.01%を越えて含有すると、熱間加工性に悪影響を及ぼす。

【0012】また、上記の合金成分のうちMoおよびWは、ともに高温下のクリープ破断特性を向上させる元素である。ところが、これらの含有量の総計が多くなると、すなわち、 $(Mo\% + W\% / 2)$ が2.0%を越えると、デルタフェライトが析出し易くなり、靱性が低下する。一方、 $(Mo\% + W\% / 2)$ が1.5%未満であると、クリープ破断強度を向上させる効果が充分ではなくなる。

【0013】よって、MoおよびWの含有量は、 $1.5\% \leq Mo\% + W\% / 2 \leq 2.0\%$ の関係を満足するように設定する。このように設定することにより、高温特性と常温靱性のバランスが保たれ、なおかつ、高温特性および常温靱性に悪影響を及ぼすデルタフェライトの生成が抑制される。そして、上記マルテンサイト系耐熱合金は、以上

の合金成分のほか、残部がFeおよび不可避免的に混入した不純物からなる。この不純物としては、P、Sなどが含まれるものの、これらの元素は材質を脆くして衝撃特性に悪影響を及ぼすため、その含有量は少ない程望ましい。なお、前記不純物元素のうちPは、脆化を助長するものの、含有量が0.01~0.02%の場合、クリープ破断強度は最大になり、かつ、衝撃特性にはあまり変化を与えない。したがって、P含有量は0.01~0.02%にすると良い。

【0014】したがって、上記のように化学組成を設定すると共に、特に $Mo\%+W\%/2=1.50\sim2.00\%$ の関係を満たすようMoおよびWを含有させることにより、デルタフェライトの生成が防止され得る。このため、十分な常温靱性を維持しつつ600℃を越える高温で長時間のクリープを受けても破断し難い。よって、例えば蒸気タービンロータやガスタービンディスクなどに使用される高温高圧材として好適である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

(1) 供試材

まず、真空カーボン脱酸法によって1チャージ当たり50~90kgずつ鋼を溶解した後、鑄造して鋼塊にした。この鋼塊を試料1~3とし、これらの化学組成は表1に示す通りである。その後、これらの試料を1200~900℃の温度範囲で鍛伸して、110mm×110mm×400mmの鍛造材を得て、この鍛造材に次の熱処理を施した。すなわち、熱処理としては、1090~1050℃で15時間加熱保持してオーステナイト化を行った後、直径が1200mmのロータを油焼入したときのロータ中心部における冷却速度で焼入れを行った。そして、焼戻しとして、550℃で15時間保持を行った後に680~750℃で23時間保持するダブルテンパー処理を行った。このようにして得られた試料1~3をそれぞれ実施例1~3に係るマルテンサイト系耐熱鋼とした。

【0016】

【表1】

供試材		化学組成 (重量%)														Mo+W/2 (%)
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Co	B	W	
実施例	1	0.11	0.06	0.05	0.013	0.0004	0.30	10.25	1.46	0.18	0.055	0.024	4.68	0.0039	0.75	1.84
	2	0.11	0.04	0.06	0.012	0.0003	0.30	10.14	1.45	0.17	0.052	0.026	3.37	0.0036	0.75	1.83
	3	0.10	0.06	0.06	0.011	0.0010	0.31	10.33	0.66	0.20	0.051	0.029	4.50	0.0036	1.78	1.55
	4	0.10	0.07	0.06	0.010	0.0015	0.06	10.23	0.65	0.20	0.051	0.025	3.80	0.0035	1.80	1.55
比較例	1	0.10	0.04	0.06	0.013	0.0010	0.27	11.40	1.44	0.19	0.058	0.021	6.00	—	—	(1.44)
	2	0.10	0.04	0.06	0.015	0.0020	0.28	11.30	1.45	0.19	0.058	0.028	6.00	0.0038	—	(1.45)
	3	0.11	0.04	0.05	0.012	0.0020	0.27	11.40	1.45	0.19	0.059	0.027	3.00	0.0035	—	(1.45)
	4	0.11	0.04	0.06	0.012	0.0010	0.28	10.50	1.45	0.19	0.058	0.022	6.00	0.0035	—	(1.45)
	5	0.10	0.07	0.07	0.010	0.0020	0.28	11.60	1.48	0.20	0.050	0.026	6.10	0.0038	1.45	2.21
	6	0.10	0.05	0.05	0.015	0.0010	0.28	11.40	1.45	0.19	0.057	0.027	6.00	0.0038	0.79	1.85
	7	0.10	0.07	0.06	0.010	0.0020	0.28	11.60	0.78	0.20	0.050	0.029	6.00	0.0035	1.45	1.51
	8	0.10	0.08	0.07	0.011	0.0020	0.07	10.33	0.66	0.19	0.052	0.024	3.75	0.0039	1.50	1.41

(注) 残部は、実質的にFe。

【0017】また、上記実施例と同様の製造方法および熱処理条件により、それぞれ化学組成の異なるマルテンサイト系耐熱鋼を作製して、これらを比較例1~7とした。これらの比較例を作製するときに得られる鋼塊をそれぞれ試料1~7とし、これらの化学組成を表1に併せて示す。

(2) 特性評価試験

(a) シャルピー衝撃試験

耐熱鋼の靱性は、吸収エネルギーおよび破面遷移温度をもって評価した。まず、上記実施例および比較例から、JIS4号2mmVノッチシャルピー試験片を採取しておき、これらを試験温度20℃においてシャルピー衝撃試験を行

い、室温吸収エネルギー($_{20}E_{20}$)を求めた。また、試験片の温度を変えて衝撃試験を行い、実施例および比較例の破面遷移温度(FATT: Fracture Appearance Transition Temperature)を求めた。これらの試験結果は、表2に示す通りである。

【0018】(b) クリープ破断試験

耐熱鋼のクリープ強度は、クリープ破断強度およびクリープ破断時間をもって評価した。まず、上記実施例および比較例から、直径6mmの試験片を採取し、この試験片を用いてJIS Z 2272に準じてクリープ破断試験を行った。このときの試験結果は表2および図1に示すとおりである。なお、表2および図1のクリープ破断強度は、

前記破断試験の結果を元にラーソンミラー (Larson-Miller) パラメータを用いて求めたものである。

【0019】

【表2】

供試材		室温吸収 エネルギー (kgfm)	F A T T (℃)	650℃-12kg/mm ² クリープ破断時間 (h)	625℃-10 ⁵ h クリープ破断強度 (kg/mm ²)
実施例	1	9.0	25	5171	10.0
	2	10.0	20	5510	10.0
	3	5.0	40	4070	12.0
	4	10.5	35	4521	12.5
比較例	1	4.1	40	955	4.5
	2	4.3	35	1821	5.5
	3	4.4	33	1218	7.0
	4	8.7	40	1703	7.0
	5	2.1	82	2300	7.0
	6	8.3	22	1984	7.0
	7	8.8	25	2487	7.0
	8	4.4	30	2795	7.9

【0020】(3) 特性評価結果

図1に示すように、実施例のデータバンドは、比較例のデータバンドよりも上に位置しており、625℃-10⁵時間のクリープ破断強度が10~12kg/mm²と推定され、良好な値を示している。さらに、実施例は、比較例に比べデータバンドの傾きが緩やかであり、長時間になっても比較例に比べクリープ破断強度が低下し難いことがわかる。

【0021】表2に示すように、比較例1~7のクリープ破断強度はいずれも4.5~7.0kg/mm²である。これに対し、実施例1~3では、10~12kg/mm²のクリープ破断強度を有している。つまり、実施例は、比較例に比べ大幅にクリープ破断強度が向上している。しかも、実施例1~3は、いずれも4070時間以上のクリープ破断時間を示しており、650℃の高温において、比較例1~7に比べ破断に至るまでの寿命が長くなっている。

【0022】また、比較例5~7より、 $Mo\%+W\%/2=1.50\sim 2.00\%$ の関係が満たされることにより、常温靱性とクリープ破断特性とのバランスが良くなることがわかる。特に、 $Mo: 1.45\sim 1.46\%$ 、 $W: 0.75\%$ ($Mo\%+W\%/2=1.83\sim 1.84\%$) を含有する実施例1、2では、優れた常温靱性とクリープ破断特性とを兼備している。ところ

が、比較例6、7と実施例1~3とを比べると、 $Mo\%+W\%/2=1.50\sim 2.00\%$ の関係が満たされていても、CrおよびCoがそれぞれ11.0%、5.00%を越えて含有されていると、クリープ破断特性が低下する。

【0023】以上の結果から、耐熱鋼の化学組成およびMo含有量とW含有量との関係を特定することにより、クリープ破断強度が増加すると共に、クリープ破断時間が長くなり、600℃を越える高温においても良好なクリープ破断特性を備えるものとなっている。

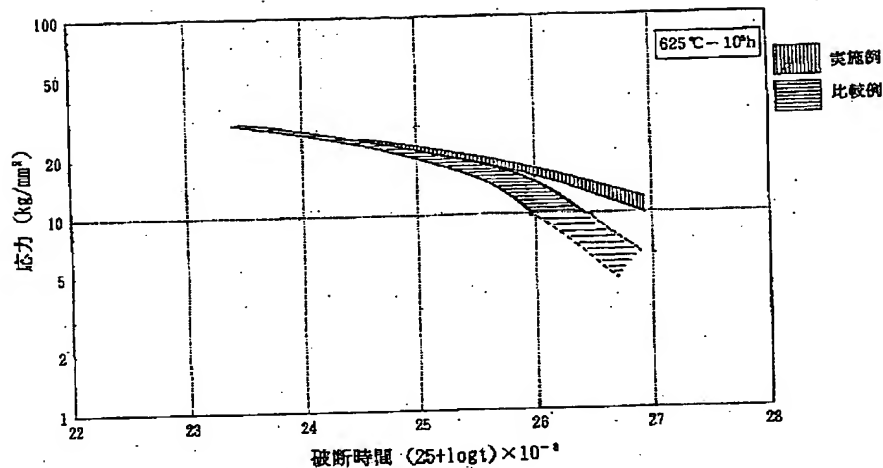
【0024】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のマルテンサイト系耐熱鋼は、特にMoを0.50~1.50%、Wを0.50%以上2.00%未満を含有し、かつ、MoおよびWの含有量が $1.5\% \leq Mo\%+W\%/2 \leq 2.0\%$ の関係を満たすので、材料特性を劣化させるデルタフェライトの生成が抑制され、クリープ破断強度が向上すると共にクリープ破断時間が長くなり、優れた高温クリープ特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る耐熱鋼についてラーソンミラー法によりクリープ破断強度を示したグラフである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】マルテンサイト系耐熱鋼

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が重量%で、

C: 0.05~0.15%、 Si: 0.01~0.10%、

Mn: 0.50%以下、 Ni: 0.01~0.80%、

Cr: 9.0~11.0%、 Mo: 0.50~1.50%、

W: 0.50~2.00%、 V: 0.10~0.30%、

Nb: 0.01~0.10%、 N: 0.01~0.05%、

Co: 2.00~5.00%、 B: 0.001~0.01%、

および残部がFeと不可避免の不純物とからなり、かつ、MoおよびWの含有量が、

 $1.5\% \leq \text{Mo}\% + \text{W}\% / 2 \leq 2.0\%$

の関係を満たすことを特徴とするマルテンサイト系耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば発電プラントの高温高压部材などに利用可能なマルテンサイト系耐熱鋼に関するものであり、さらに詳しくは、蒸気タービンロータ、ガスタービンディスク等に使用される高温クリープ特性の優れたマルテンサイト系耐熱鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、蒸気タービンやガスタービンなどの発電プラントに使用される高温高压材は、種々の腐食環境下に500℃程度の高温で長時間曝されると共に、高压下で遠心力などの大きな負荷が加わる。このため、高温高压材としては、高温下で長時間にわたりその材質の劣化が少なく、また、高負荷に耐え得る高温強度を備えることが要求されている。

【0003】従来、上記高温高压材としては、8~12重量%（以下、単に%と記述する）のCrおよびMo、V、Nbなどの添加元素を含有する高Cr鋼に、焼入焼戻しを施した高Crマルテンサイト系耐熱鋼が知られている。この種の耐熱鋼としては、例えば、12Cr-Mo-V-Nb-N-0.15Cの化学組成を有するJIS SUH 600が挙げられる。この耐熱鋼では、基体組織の固溶強化および各元素の炭化物による分散強化を図ることによって、高温強度や高温クリープ特性を向上させ、上記のような高温高压設備の構成部材として使用されている。

【0004】ところで、近年、発電プラントにおいては、熱効率向上の観点から蒸気温度の高温化および蒸気圧力の高压化が行われ、現在の蒸気タービンロータの最高使用温度は600℃に達している。このため、600℃を越える高温でも優れたクリープ特性を有する高温高压材へのニーズが新たに生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の高Crマルテンサイト系耐熱鋼の化学組成では、組織中にデルタフェライトが析出し易く、このため、前記耐熱鋼が600℃程度の高温で長時間のクリープを受け

ると、金属組織の変化により、デルタフェライトに起因する耐衝撃性や高温クリープ特性の劣化が生じる。

【0006】したがって、このような従来の高Crマルテンサイト系耐熱鋼を用いて例えば蒸気タービンロータを形成し600℃を越える蒸気環境下で運転した場合、発電プラントの信頼性が損なわれるという問題を生じる。本発明は、上記のような問題点に鑑みなされたもので、600℃を越える高温においても優れた破断強度を有すると共に、その高温強度を長時間維持し得るマルテンサイト系耐熱鋼を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本発明者らは、マルテンサイト系耐熱鋼の高温クリープ特性に及ぼす要因を鋭意研究した結果、特定の組成を有する耐熱鋼中に含有されるMo量とW量との関係が高温クリープ破断特性に大きく影響していることを新たに知見し、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明のマルテンサイト系耐熱鋼は、化学組成が重量％で、

C: 0.05～0.15%、 Si: 0.01～0.10%、
Mn: 0.50%以下、 Ni: 0.01～0.80%、
Cr: 9.0～11.0%、 Mo: 0.50～1.50%、
W: 0.50～2.00%、 V: 0.10～0.30%、
Nb: 0.01～0.10%、 N: 0.01～0.05%、
Co: 2.00～5.00%、 B: 0.001～0.01%、

残部: Feおよび不可避免の不純物、
からなり、かつ、MoおよびWの含有量が $1.5\% \leq \text{Mo}\% + \text{W}\% / 2 \leq 2.0\%$ の関係を満たすことを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以上のような本発明のマルテンサイト系耐熱鋼は、例えば次に示す方法により製造することが可能である。始めに、真空カーボン脱酸法などの脱酸法を利用し、前記した組成に調整して鋼を溶解する。そして、脱酸された溶鋼から適宜の鑄造法により鋼塊を作製する。その後、この鋼塊が所定の形状になるよう熱間鍛造を行う。さらに、この鍛造材をオーステナイト化温度まで加熱した後油冷するなどの条件で焼入れを行い、ほぼ均一なマルテンサイト組織にする。これに続いて、ダブルテンパー処理など焼戻しを行う。

【0010】ところで、従来のマルテンサイト系耐熱鋼では、その化学組成に起因してデルタフェライトが生成され易く、鋼を鍛造するときに、熱間加工性を著しく低下させるデルタフェライトが生成される。このデルタフェライトを抑制するために、上記のように化学組成を設定し、さらにMo量とW量との関係を特定することにより、高温下におけるクリープ破断強度やクリープ破断時間などの高温クリープ破断特性が向上する。

【0011】次に上記のように化学組成を設定した理由について説明する。

C: 0.05～0.15%

Cは、Cr、Nb、V等と結合して高硬度な炭化物を形成すると共に、高温強度に大きな影響を与える元素である。しかし、C含有量が0.05%未満では、十分な炭化物および均一なマルテンサイト組織を得ることが困難である。すなわち、組織にはマルテンサイトやデルタフェライトなどが混在して、高温強度や高温疲労強度が著しく低下する。一方、0.15%を越える含有量では、550～630℃付近において長時間使用すると炭化物の凝集粗大化が著しくなり、長時間クリープ破断強度が著しく低下する。

Si: 0.01～0.10%

Siは、脱酸剤として使用すると共に、大型鑄塊でも偏析を少なくし、かつ、長時間使用後における靱性を確保するものである。しかし、現在の製鋼法では、Si含有量を0.01%未満に抑えることは困難であるため、含有量の下限は0.01%とする。一方、0.10%を越える含有量では、偏析が激しくなり、更に長時間使用後の靱性が低下する。

Mn: 0.50%以下

Mnは、Siと同様に脱酸剤として使用し、溶解時の脱酸作用を有する元素であり、0.50%以下においては、これらの効果を十分に達成する。一方、Mnは脆化感受性を高める元素であるため、0.50%を越える含有量では、長時間使用中に脆化し易くなる。

Ni: 0.01～0.80%

Niは、焼入性および常温における靱性を向上し得る元素である。しかし、Ni含有量が0.01%未満では、このような効果が少ない。一方、0.80%を越える含有量では、クリープ破断強度が著しく低下する。

Cr: 9.0～11.0%

Crは、耐酸化性および耐食性を向上させる元素である。しかし、Cr含有量が9.0%未満では、十分な耐酸化性および長時間クリープ破断強度が得られない。一方、11.0%を越える含有量では、デルタフェライトが析出し、常温靱性や高温疲労特性が低下する。

Mo: 0.50～1.50%

Moは、固溶体強化および析出強化の両作用によりクリープ破断強度を著しく向上させる元素である。しかし、Mo含有量が0.50%未満では、これらの効果が小さくなる。一方、含有量が1.50%を越えると、デルタフェライトを生成して、クリープ破断強度を劣化させる恐れがある。

W: 0.50～2.00%

Wは、高温特性を著しく向上させる元素である。しかし、W含有量が0.50%未満では、クリープ破断強度を向上させる効果があまり大きくない。一方、含有量が2.00%を越えると、高温特性に害を及ぼすデルタフェライトが析出する恐れがある。

V: 0.10～0.30%

Vは、 V_4C_3 として炭化物を形成しマトリクスを強化すると共に、焼戻し処理の際に析出する $M_{23}C_6$ 系炭化物 (M

としては、例えばFe, Cr, Moが挙げられる)を微細にし、長時間クリープ破断強度を著しく高める元素である。しかし、V含有量が0.10%未満では、形成される炭化物(V_4C_3)の効果が充分ではなく、クリープ破断強度が低くなる。一方、0.30%を越える含有量では、長時間使用中に炭化物が凝集粗大化してクリープ破断強度が低下する。

Nb: 0.01~0.10%

Nbは、Vと同様に炭化物(NbC)を形成し、マトリクスを強化すると共に、焼戻し処理の際に $M_{23}C_6$ 系炭化物(Mとしては、例えばFe, Cr, Moが挙げられる)を微細にし、長時間クリープ破断強度を著しく高める元素である。しかし、Nb含有量が0.01%未満では、これらの効果が少なくなり、充分なクリープ破断強度が得られない。一方、0.10%を越える含有量では、1100℃の焼入温度でもNbCのマトリクスへの固溶が充分ではなく、かつ、析出したNbCがクリープ中に凝集粗大化して長時間のクリープ破断強度が低下する。

N: 0.01~0.05%

Nは、クリープ破断強度の向上およびデルタフェライトの生成を抑制する効果を示す元素である。しかし、N含有量が0.01%未満では、これらの効果は充分に現れない。一方、0.05%を越えて含有されると、韌性が低下する。

Co: 2.00~5.00%

Coは、マトリクスへ固溶する炭化物の量を増大させると共に、Co自身が固溶強化作用を示す極めて高温特性の改善に効果のある元素である。しかし、Co含有量が2.00%未満では、デルタフェライトが生成して鍛造性に悪影響を及ぼす。一方、5.00%を越えて含有すると、常温韌性およびクリープ破断強度に悪影響を与える。

B: 0.001~0.01%

Bは、クリープ破断強度を高める元素である。しかし、B含有量が0.001%未満では、これらの効果があまり大きくない。一方、0.01%を越えて含有すると、熱間加工性に悪影響を及ぼす。

【0012】また、上記の合金成分のうちMoおよびWは、ともに高温下のクリープ破断特性を向上させる元素である。ところが、これらの含有量の総計が多くなると、すなわち、 $(Mo\%+W\%/2)$ が2.0%を越えると、デルタフェライトが析出し易くなり、韌性が低下する。一方、 $(Mo\%+W\%/2)$ が1.5%未満であると、クリープ破断強度を向上させる効果が充分ではない。

【0013】よって、MoおよびWの含有量は、 $1.5\% \leq Mo\%+W\%/2 \leq 2.0\%$ の関係を満足するように設定する。このように設定することにより、高温特性と常温韌性のバランスが保たれ、なおかつ、高温特性および常温韌性に悪影響を及ぼすデルタフェライトの生成が抑制される。そして、上記マルテンサイト系耐熱合金は、以上の合金成分のほか、残部がFeおよび不可避免的に混入した不純物からなる。この不純物としては、P, Sなどが含まれるものの、これらの元素は材質を脆くして衝撃特性に悪影響を及ぼすため、その含有量は少ない程望ましい。なお、前記不純物元素のうちPは、脆化を助長するものの、含有量が0.01~0.02%の場合、クリープ破断強度は最大になり、かつ、衝撃特性にはあまり変化を与えない。したがって、P含有量は0.01~0.02%にすると良い。

【0014】したがって、上記のように化学組成を設定すると共に、特に $Mo\%+W\%/2 = 1.5 \sim 2.0\%$ の関係を満たすようMoおよびWを含有させることにより、デルタフェライトの生成が防止され得る。このため、十分な常温韌性を維持しつつ600℃を越える高温で長時間のクリープを受けても破断し難い。よって、例えば蒸気タービンロータやガスタービンディスクなどに使用される高温高压材として好適である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

(1) 供試材

まず、真空カーボン脱酸法によって1チャージ当たり50~90kgずつ鋼を溶解した後、鑄造して鋼塊にした。この鋼塊を試料1~4とし、これらの化学組成は表1に示す通りである。その後、これらの試料を1200~900℃の温度範囲で鍛伸して、110mm×110mm×400mmの鍛造材を得て、この鍛造材に次の熱処理を施した。すなわち、熱処理としては、1090~1050℃で15時間加熱保持してオーステナイト化を行った後、直径が1200mmのロータを油焼入したときのロータ中心部における冷却速度で焼入れを行った。そして、焼戻しとして、550℃で15時間保持を行った後に680~750℃で23時間保持するダブルテンパ一処理を行った。このようにして得られた試料1~4をそれぞれ実施例1~4に係るマルテンサイト系耐熱鋼とした。

【0016】

【表1】

供試材		化学組成 (重量%)														Mo+W/2 (%)
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Co	B	W	
実施例	1	0.11	0.06	0.05	0.013	0.0004	0.30	10.25	1.46	0.18	0.055	0.024	4.68	0.0039	0.75	1.84
	2	0.11	0.04	0.06	0.012	0.0003	0.30	10.14	1.45	0.17	0.052	0.026	3.37	0.0036	0.75	1.83
	3	0.10	0.06	0.06	0.011	0.0010	0.31	10.33	0.66	0.20	0.051	0.029	4.50	0.0036	1.78	1.55
	4	0.10	0.07	0.06	0.010	0.0015	0.06	10.23	0.65	0.20	0.051	0.025	3.80	0.0035	1.80	1.55
比較例	1	0.10	0.04	0.06	0.013	0.0010	0.27	11.40	1.44	0.19	0.058	0.021	6.00	—	—	(1.44)
	2	0.10	0.04	0.06	0.015	0.0020	0.28	11.30	1.45	0.19	0.058	0.028	6.00	0.0038	—	(1.45)
	3	0.11	0.04	0.06	0.012	0.0020	0.27	11.40	1.45	0.19	0.059	0.027	3.00	0.0035	—	(1.45)
	4	0.11	0.04	0.06	0.012	0.0010	0.28	10.50	1.45	0.19	0.058	0.022	6.00	0.0035	—	(1.45)
	5	0.10	0.07	0.07	0.010	0.0020	0.28	11.60	1.48	0.20	0.050	0.026	6.10	0.0038	1.45	2.21
	6	0.10	0.05	0.06	0.015	0.0010	0.28	11.40	1.45	0.19	0.057	0.027	6.00	0.0038	0.79	1.85
	7	0.10	0.07	0.06	0.010	0.0020	0.28	11.60	0.78	0.20	0.050	0.029	6.00	0.0035	1.45	1.51
	8	0.10	0.08	0.07	0.011	0.0020	0.07	10.33	0.66	0.19	0.052	0.024	3.75	0.0039	1.50	1.41

(注) 残部は、実質的にFe。

【0017】また、上記実施例と同様の製造方法および熱処理条件により、それぞれ化学組成の異なるマルテンサイト系耐熱鋼を作製して、これらを比較例1～8とした。これらの比較例を作製するときに得られる鋼塊をそれぞれ試料1～8とし、これらの化学組成を表1に併せて示す。

(2) 特性評価試験

(a) シャルピー衝撃試験

耐熱鋼の靱性は、吸収エネルギーおよび破面遷移温度をもって評価した。まず、上記実施例および比較例から、JIS4号2mmVノッチシャルピー試験片を採取しておき、これらを試験温度20℃においてシャルピー衝撃試験を行い、室温吸収エネルギー ($_{20}E_{20}$) を求めた。また、試験片の温度を変えて衝撃試験を行い、実施例および比較例の破面遷移温度 (FATT: Fracture Appearance Transi-

tion Temperature) を求めた。これらの試験結果は、表2に示す通りである。

【0018】(b) クリープ破断試験

耐熱鋼のクリープ強度は、クリープ破断強度およびクリープ破断時間をもって評価した。まず、上記実施例および比較例から、直径6mmの試験片を採取し、この試験片を用いてJIS Z 2272に準じてクリープ破断試験を行った。このときの試験結果は表2および図1に示す通りである。なお、表2および図1のクリープ破断強度は、前記破断試験の結果を元にラーソンミラー (Larson-Miller) パラメータを用いて求めたものである。

【0019】

【表2】

供試材		室温吸収 エネルギー (kgfm)	F A T T (℃)	650℃-12kg/mm ² クリープ破断時間 (h)	625℃-10 ⁵ h クリープ破断強度 (kg/mm ²)
実施例	1	9.0	25	5171	10.0
	2	10.0	20	5510	10.0
	3	5.0	40	4070	12.0
	4	10.5	35	4521	12.5
比較例	1	4.1	40	955	4.5
	2	4.3	35	1821	5.5
	3	4.4	33	1218	7.0
	4	8.7	40	1703	7.0
	5	2.1	82	2300	7.0
	6	8.3	22	1984	7.0
	7	8.8	25	2487	7.0
	8	4.4	30	2795	7.9

【0020】(3) 特性評価結果

図1に示すように、実施例のデータバンドは、比較例のデータバンドよりも上に位置しており、625℃-10⁵時間のクリープ破断強度が10~12kg/mm²と推定され、良好な値を示している。さらに、実施例は、比較例に比べデータバンドの傾きが緩やかであり、長時間になっても比較例に比べクリープ破断強度が低下し難いことがわかる。

【0021】表2に示すように、比較例1~8のクリープ破断強度はいずれも4.5~7.9kg/mm²である。これに対し、実施例1~4では、10~12.5kg/mm²のクリープ破断強度を有している。つまり、実施例は、比較例に比べ大幅にクリープ破断強度が向上している。しかも、実施例1~4は、いずれも4070時間以上のクリープ破断時間を示しており、650℃の高温において、比較例1~8に比べ破断に至るまでの寿命が長くなっている。

【0022】また、 $Mo\%+W\%/2=1.5\sim 2.0\%$ の関係が満たされることにより、常温靱性とクリープ破断特性とのバランスが良くなることがわかる。特に、 $Mo:1.45\sim 1.46\%$ 、 $W:0.75\%$ ($Mo\%+W\%/2=1.83\sim 1.84\%$) を含有する実施例1、2では、優れた常温靱性とクリープ破断特性とを兼備している。ところが、比較例6、7と実

施例1~4とを比べると、 $Mo\%+W\%/2=1.5\sim 2.0\%$ の関係が満たされていても、CrおよびCoがそれぞれ11.0%、5.00%を越えて含有されていると、クリープ破断特性が低下する。

【0023】以上の結果から、耐熱鋼の化学組成およびMo含有量とW含有量との関係を特定することにより、クリープ破断強度が増加すると共に、クリープ破断時間が長くなり、600℃を越える高温においても良好なクリープ破断特性を備えるものとなっている。

【0024】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のマルテンサイト系耐熱鋼は、特にMoを0.50~1.50%、Wを0.50~2.00%含有し、かつ、MoおよびWの含有量が $1.5\%\leq Mo\%+W\%/2\leq 2.0\%$ の関係を満たすので、材料特性を劣化させるデルタフェライトの生成が抑制され、クリープ破断強度が向上すると共にクリープ破断時間が長くなり、優れた高温クリープ特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る耐熱鋼についてラーソンミラー法によりクリープ破断強度を示したグラフである。

フロントページの続き

(72)発明者 佐近 淑郎
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
三菱重工株式会社高砂研究所内
(72)発明者 角屋 好邦
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
三菱重工株式会社高砂研究所内

(72)発明者 保元 康彦
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内
(72)発明者 土山 友博
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内